

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600023

研究課題名(和文) 共役ポリマーを含むポリマーブレンド薄膜のナノ周期構造構築

研究課題名(英文) Periodic nanopatterning in polymer blend thin films of π -conjugated polymers

研究代表者

吉江 尚子 (Naoko, Yoshie)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20224678

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、我々が以前に開発したポリマーブレンド薄膜における配向性ナノパターン作成法を応用して、有機半導体デバイスの理想構造を指向したナノ構造の構築を目指した。この手法を導電性ポリマーを含むポリマーブレンドに適用することにより層状ナノパターンの形成に成功するとともに、様々なポリマーブレンドへの適用を通じて、微小な周期と高い配向性の同時達成を可能にしたナノ構造形成メカニズムを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Feasible nanopatterning in polymer blends was first achieved by our group via epitaxial crystallization of crystalline polymer onto crystallizable solvent. In this study, this method is applied to blends of conducting polymers in an effort to develop ideal nanostructure for organic semiconductor devices. Creation of nano-scale lamellar patterns has been succeeded in polymer blends containing regioregular poly(3-hexylthiophene). Further, through the application of the method to various polymer blends, mechanism that allows the formation of highly oriented lamellar patterns in nano-scale has been revealed.

研究分野：高分子構造・物性

キーワード：ポリマーブレンド ナノ相分離 エピタキシャル結晶化 固液相分離

1. 研究開始当初の背景

有機半導体デバイスは、製造の簡便性や材料としての柔軟性、着色性など、無機半導体には無い特徴を有することから、開発研究が活発に進められている。有機半導体デバイスでは、半導体分子の化学構造だけでなく、薄膜の結晶状態やモルフォロジー制御が性能改善に重要である。例えば、有機電界効果トランジスタでは、導電性ポリマーの結晶配向性の向上や絶縁性ポリマーとの複合化によりキャリア移動度が向上することが知られている。また、有機薄膜太陽電池の有機層については、ドナー相とアクセプター相が交互貫入型の相分離構造を形成し、その周期が励起子拡散長(約 10 nm)に相当する場合に最適化されると考えられている。有機コンジットにおいて、このようなナノスケールの高規則性構造を形成するための手法として、ブロック共重合体のマイクロ相分離の検討が幅広く行われている。一方で、単純なポリマーブレンドにおいて、高規則構造を実現する方法は、基盤に化学修飾を施すなど非常に煩雑な操作を要する数例が知られているのみであり、しかも、その相分離周期は μm スケールに留まっていた。

2. 研究の目的

我々は以前に、結晶性ポリマーを含むポリマーブレンドにおいて、有機低分子の配向結晶化を駆動力として、ナノスケールのラメラ状相分離構造を作成する方法を開発している[1-3]。この方法では、高温のポリマーブレンド溶液を冷却し、溶媒を結晶化させポリマーを析出させる。この際、ポリマーのうちの一方を、溶媒結晶を基盤としてエピタキシャル結晶化させ、配向した結晶相を形成すると同時に、もう一方のポリマーと固液相分離させることにより、高度な規則性・配向性相分離構造を実現している。固液相分離は有機低分子の結晶化の完了とともに停止するため、相分離のごく初期、すなわちナノスケールで構造凍結できる。これは、ポリマーブレンドにおいて配向したナノ周期構造を形成する手法として、ほぼ唯一のものである。本研究では、この手法を基盤に、有機半導体デバイスの理想構造を指向したナノ構造形成方法を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、結晶性ポリマーと結晶性溶媒として、エピタキシーマッチングが知られている、立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)[rrP3HT、 $T_m \approx 210^\circ\text{C}$]とトリクロロベンゼン[TCB、 $T_m = 63^\circ\text{C}$]の組み合わせを検討対象とする。また、アクセプターとしては、過去の研究例が非常に多いフェニル-C61-酪酸メチル[PCBM]を用いる。

rrP3HT/ポリスチレン[PS]、及び、rrP3HT/立体無作為ポリ(3-ドデシルチオフェン)[P3DDT]の各ブレンドに対し、TCBを結晶

性溶媒として用いて我々が開発した手法を適用し、ナノ周期構造体の造形を試みた。rrP3HT/PS は非相溶ブレンドであるのに対し、rrP3HT/P3DDT は混和性の高いブレンドである。我々の手法では、相溶性が高いポリマーブレンドほど周期の小さい構造体が期待できる。ナノ構造形成のための具体的手順としては、ポリマーブレンドのクロロホルム溶液を基板上にスピコートして薄膜を調製し、その上に微粉末状にした TCB を撒いた後、シリコンコートしたカバーガラスを覆い被せた。この試料を2枚の基板ごと 80°C に加熱し、TCB を融解すると同時に、ポリマー成分を溶融 TCB 中に溶解させた後、試料をホットプレートの端から押し出す形で温度勾配をつけ TCB を一方方向に結晶化させた。 50°C でアニールした後、カバーガラスを剥がし、昇華によって TCB を除くことにより配向したポリマーブレンド薄膜を得た。この薄膜に対して、原子間力顕微鏡および走査型電子顕微鏡により形態を観測した。また、微小角入射広角 X 線回折および偏光 UV 吸収スペクトル法を用いて結晶構造、配向性を分析した。更にこれらのブレンドに PCBM を添加して、3 元ブレンドにおけるナノ周期構造形成についても検討した。

4. 研究成果

初めに rrP3HT と PCBM の 2 元混合系に対して本造形技術を適用したが、残念ながら目的とする構造体は得られなかった。そこで、rrP3HT/PS、及び、rrP3HT/P3DDT の各ブレンドについて試みたところ、ラメラ状のナノ相分離構造を形成できた。rrP3HT/PS では、原子間力顕微鏡観測により、明瞭な境界により区切られた高低 2 層のラメラが交互に並んだ

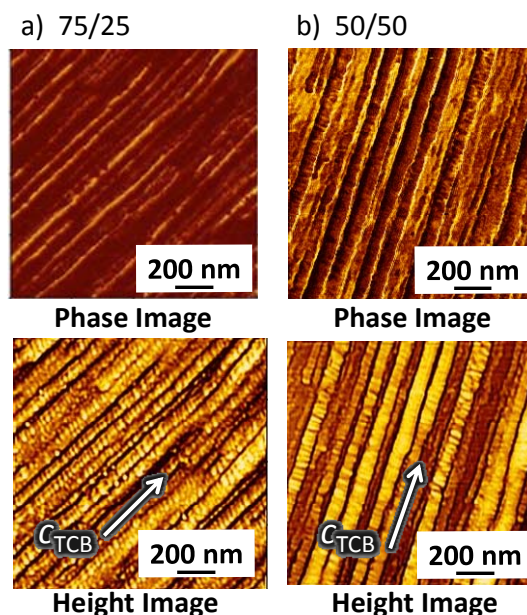


Fig. 1. AFM images of thin films of rrP3HT/PS blends directionally crystallized onto TCB. a) 75/25 and b) 50/50 rrP3HT/PS

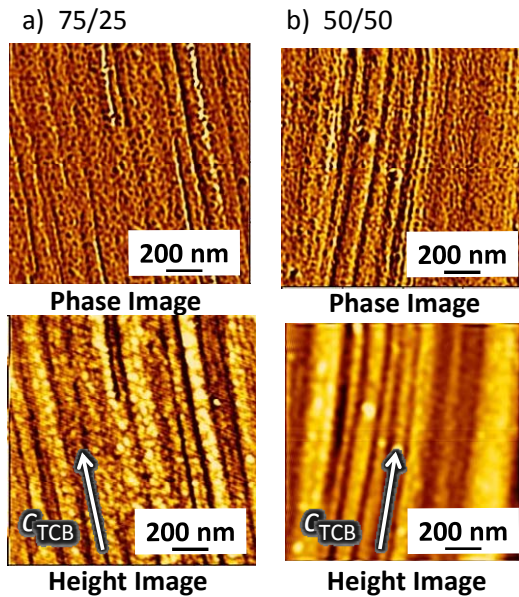


Fig. 2. AFM images of thin films of rrP3HT/P3DDT blends directionally crystallized onto TCB. a) 75/25 and b) 50/50 rrP3HT/P3DDT

相分離構造が確認された(Fig.1)。この時のラメラの伸長方向は、TCB 結晶の成長方向である c 軸方向と一致しており、周期は 200nm 程度であった。ラメラ間の高低差は 10-20 nm 程度であり、高いラメラ内には更に、ラメラと垂直方向に約 40 nm 周期で谷が観測された。高いラメラは rrP3HT 相に相当し、その内部にラメラの幅いっぱい成長した結晶相と非晶相が配列しているものと考えられる。つまり、一次ラメラ内に結晶の 2 次ラメラが配列した高次の相分離構造が形成された。

rrP3HT/P3DDT 系(Fig.2)においても、周期的な一次ラメラ構造が得られたが、その様子は rrP3HT/PS の場合とは大きく異なっていた。rrP3HT 結晶はほとんど成長せずに粒状微結晶として存在しており、AFM 画像上では一様に見える非晶相の中に、これらの微結晶が帯状の領域（一次ラメラ）を形成していた。また、ラメラ界面は曖昧であった。2 つのブレンドの相分離構造の違いは相溶性の差に由来するものと考えられる。

更に、アニール処理によるナノ構造の変化を追跡した。パターン化した薄膜を、150°C で更に熱処理したところ、AFM 位相像のコントラストが増したことから、結晶化の進行が示唆された。特に rrP3HT/P3DDT で、この傾向は顕著であるとともに、粒状の結晶相が成長していく様子が観測された。このことから、ナノ構造形成直後には、rrP3HT の非晶相に P3DDT 相が侵入している、もしくは、rrP3HT 非晶と P3DDT が混和相を形成しており、rrP3HT の結晶成長が遅くなったと考えられる。

ブレンド薄膜の微小角入射広角 X 線回折を測定したところ、薄膜の法線方向に rrP3HT 結晶の (100)面に相当する強い反射のピーク

が観測された。これは、rrP3HT が PS および P3DDT 存在下でも、単独 rrP3HT と同じ構造の結晶を形成すること、及び、rrP3HT 結晶の a 軸、すなわち、P3HT 内のチオフェンが基盤に対して垂直に配列していることが示された。また、偏光紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、チオフェン骨格の π - π^* 遷移モーメントに起因したピークが 550 nm に確認できた。このピーク強度は、入射光の方向に依存して変化し、入射光の向きが相分離ラメラに平行である時、より強く現れたことから、P3HT 結晶の c 軸が相分離レイヤーと平行に配向していることが明らかとなった。また、平行入射時と垂直入射時の吸光度の比は、rrP3HT/PS の方が rrP3HT/P3DDT より大きかったことから、前者の方が高い配向性を有することが示唆された。

以上の結果より、薄膜中に形成されたナノ周期構造は次のように説明できる (Fig.3)。非相溶ポリマーブレンドである rrP3HT/PS では、成分間の相分離性が強く、境界面の明確なラメラ構造が形成される。結晶構造としては、P3HT の側鎖が基板に対して垂直に配列し、ポリマー主鎖は相分離のレイヤーに平行である。さらに P3HT ラメラ内に、結晶ドメインと非晶ドメインが約 40 nm の周期で配列した高次のナノ周期構造を形成している。一方、混和性の高い rrP3HT/P3DDT では、固液相分離は十分に進行せず、rrP3HT と P3DDT は互いに入り込んだまま構造が凍結される。このため、rrP3HT 結晶は大きなドメインまで成長できない。しかし、それでも尚、rrP3HT の粒状結晶ドメインは層状に集合しており、大まかに rrP3HT ラメラと P3DDT ラメラが交互に並んでいる様子が確認できた。

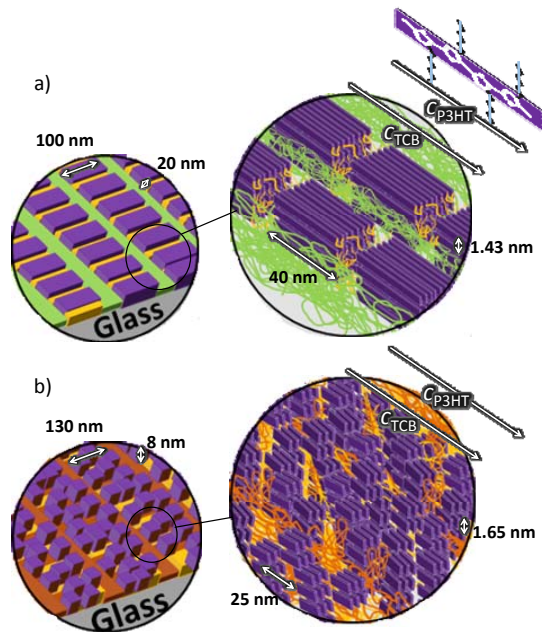


Fig. 3. Schematic representation of nano-ordered structure in a) rrP3HT/PS and b) rrP3HT/P3DDT blend thin film directionally crystallized onto TCB

更に、実際の有機薄膜太陽電池用デバイスに近い条件下で、これらのブレンドにおいてナノ構造形成を試みた。まず、ITO/PEDOT:PSSを基板として用いた。本研究の手法の成否は基板種類に大きく依存することが知られていたが、ITO/PEDOT:PSS上でもラメラパターンを得ることに成功した。次に、アクセプターとしてPCBMをブレンドに添加した。この場合、ポリマー間の相分離性が低下し、周期構造界面の明瞭さがやや失われたものの、ナノ周期構造は形成できた。ただし、PCBMがナノ構造中のどの層に存在しているかや分散状態を明らかにするには至らなかった。

そこで、ここで用いた方法を一般的なポリマーのブレンドにも適用した。ポリ L 乳酸 (PLLA)/PS、PLLA/ポリビニルフェノール (PVPh) および PLLA/ポリブテン(PB)におけるブレンド比、アニーリング時間、アニーリング温度の影響を詳細に検討し、ナノパターン形成のための最適条件を解明するとともに周期の制御方法を明らかにした。特に PLLA/PB では、選択溶媒によりパターン化薄膜から PB のみを除去することを通じて、パターン内部における PLLA の詳細な結晶構造を観察し、パターン形成メカニズムを明らかにできた。更に、上記のラメラナノパターンは数百平方マイクロメートル程度の範囲に広がっているのみであったが、周期数マイクロメートルの線状パターンが刻まれた基板を使って、これを平方センチメートルまで拡大することに成功した。

本研究では、導電性高分子を含むポリマーブレンド薄膜においてナノパターンを再現性良く構築することに成功するとともに、様々なポリマーブレンドへの適用を通じてナノパターン形成メカニズムを明らかにした。得られた構造は理想的な有機半導体デバイスに求められる相分離周期に相当することから、高分子系デバイスの開発において重要な知見であると考えられる。

[引用文献・特許]

- ① H. Ejima, J. E. Itako, K. Ishida, N. Yoshie, *Macromolecules*, 40, 6445 (2007).
- ② 吉江尚子, 江島広貴, 特願 2007-111846.
- ③ Editor's Choice, *Science*, 317, 1297, 2007.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Shunsuke Kodama, Xin Zhang, and Naoko Yoshie*: Formation of nanostructured thin films of immiscible polymer blends by directional crystallization onto a crystallizable organic solvent: *Colloid Polym. Sci.* in press (2015), DOI:10.1007/s00396-015-3593-9 [査読有].
- ② Xin Zhang, Hirotaka Ejima, Naoko Yoshie*:

Periodic Nanopatterns from Polymer Blends via Directional Solidification and Subsequent Epitaxial Crystallization: *Polym. J.* in press (2015), DOI:10.1038/pj.2015.26 [Cover, 査読有]

[学会発表] (計 5 件)

- ① ○Xin Zhang, Hirotaka Ejima, Naoko Yoshie: Effects of Crystallization and Phase Segregation on Nanopatterning of Polymer Blends Induced by Directional Solidification and Epitaxial Crystallization: 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014): Dec. 5, 2014: つくば国際会議場(つくば市)
- ② ○チャン シン・江島 広貴・吉江 尚子: ポリマーブレンドの配向結晶化によるナノ周期構造の構築: 第 4 回 CSJ 化学フェスタ: 2014 年 10 月 14 日: タワーホール船堀(東京)
- ③ ○チャン シン・江島 広貴・吉江 尚子: ポリマーブレンドの配向結晶化によるナノ周期構造の構築: 第 63 回高分子討論会: 2014 年 9 月 24 日: 長崎大学(長崎市)
- ④ ○山本 緑・荻田 和寛・佐々木 園・引間 孝明・高田 昌樹・吉江 尚子: 導電性高分子を含むポリマーブレンド薄膜のナノスケールパターン構築: 第 62 回高分子討論会: 2013 年 9 月 12 日: 金沢大学(金沢市)
- ⑤ 吉江 尚子: ポリマーブレンドによるナノ周期構造体形成: 名古屋大学第 17 回 VBL シンポジウム: 2013 年 11 月 25 日: 名古屋大学(名古屋市)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ポリマーブレンドによるナノ周期構造の作製法
発明者: 江島広貴, 吉江尚子, チャンシン
権利者: 東京大学
種類: 特許
番号: 特許願 2015-002349
出願年月日: 2015 年 1 月 8 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉江 尚子 (YOSHIE Naoko)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 20224678